

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

3
Jc926 U.S. PTO
09/688169
10/16/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年10月20日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第297856号

出 願 人

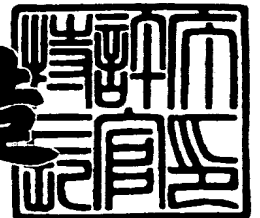
Applicant (s):

株式会社日本触媒

2000年 8月25日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3067726

【書類名】 特許願

【整理番号】 K0007031

【提出日】 平成11年10月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 57/04

【発明の名称】 充填塔および該充填塔を用いた易重合性化合物の取扱い方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内

【氏名】 西村 武

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内

【氏名】 松本 行弘

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内

【氏名】 中原 整

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内

【氏名】 百々 治

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代表者】 会田 健二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008291

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 充填塔および該充填塔を用いた易重合性化合物の取扱い方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 充填物支持板および該支持板上に充填物を充填してなる充填塔において、該支持板と充填物層（A）との間に、該充填物層（A）より大きな空隙率を有する充填物層（B）を設けたことを特徴とする充填塔。

【請求項 2】 支持板が、全開口部の合計面積が塔断面積の 1 1 0 ~ 1 5 0 % であり、かつ各開口部が 2 5 ~ 2 0 0 0 m m ² の面積を有する山形折板形式充填物支持板である請求項 1 記載の充填塔。

【請求項 3】 充填物の一部または全部の表面粗度を J I S B 0 6 0 1 による R m a x が 1 2 . 5 S 以下とした請求項 1 または 2 記載の充填塔。

【請求項 4】 請求項 1、2 または 3 の充填塔を用いて易重合性化合物を取り扱う易重合性化合物の取扱い方法。

【請求項 5】 易重合性化合物が（メタ）アクリル酸およびそのエステルから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 4 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は充填塔およびこの充填塔を用いた易重合性化合物の取り扱い方法、詳しくは（メタ）アクリル酸などの易重合性化合物を蒸留するなどする際に、その重合を効果的に抑制して、蒸留などを効率よくし得るようにした充填塔およびその使用に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

（メタ）アクリル酸などは非常に重合しやすく、その製造工程でしばしば重合を発生して、装置の停止を余儀なくされることはよく知られている。このための対策として、ハイドロキノン、フェノチアジンなどの重合防止剤の使用や、分子状酸素含有ガスの導入などが行われている。

【0003】

(メタ) アクリル酸などの製造工程では、その精製装置として充填塔が用いられているが、この充填塔内でも重合物の形成は不可避なものである。充填塔では、充填物層内よりむしろその支持板部においてフラッディング現象を起こしやすいので、支持板部で重合が起こりやすい。このため、一般に支持板の開口部は充填層での空隙率より大きくしてあるが、重合物の形成により、その表面が閉塞する。充填塔内で重合物が形成され閉塞したときは、運転を中止し、人為的あるいは化学的に除去することが行われている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題を解決して、(メタ) アクリル酸などを取り扱うにあたり、その重合を効果的に防止し得るようにした充填塔、およびこの充填塔を用いた(メタ) アクリル酸などの取り扱い方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らの研究によれば、充填塔の支持板上に設けた充填物層に関し、その支持板に隣接する充填物層の空隙率を、残りの充填物層の空隙率より大きくすることにより上記課題を解決できることがわかった。本発明は、このような知見に基づいて完成したものである。

【0006】

すなわち、本発明は、充填物支持板および該支持板上に充填物を充填してなる充填塔において、該支持板と充填物層(A)との間に、該充填物層(A)より大きな空隙率を有する充填物層(B)を設けたことを特徴とする充填塔である。

【0007】

また、本発明は、上記充填塔を用いた易重合性化合物の取り扱い方法である。なお、本発明の「取り扱う」とは、吸収、蒸留、抽出、放散などの操作を意味する。

【0008】

【発明の実施の形態】

図1は従来の充填塔の断面説明図である。充填塔1には、充填物支持板9、この支持板9上に充填物を充填した充填層8、およびこの充填物を押さえるための充填物押え7が設けてある。ガス（蒸気）をガス入口4から導入し、これを、液入口3から導入し、液分散板6によって分散された液と接触させてガス出口2から取り出し、液は液出口5から取り出す。

【0009】

図2は本発明の充填塔を示す断面説明図である。ここでは、充填物支持板9の上に充填物層10（充填物層（B））、またこの充填層10の上に充填物層11（充填物層（A））が設けられている。

【0010】

充填物支持板9としては、従来公知の支持板、例えば金網形式充填物支持板または山形折板形式充填物支持板を用いることができる。山形支持板は、例えばペリー（Perry）編「ケミカル・エンジニアーズ・ハンドブック（Chemical Engineers' Handbook）5版」の図18-51に示されている。

【0011】

図3は、山形支持板の一例の断面説明図であり、ここでHは山の高さを示す。

本発明の特徴は、充填物層の充填物支持板に隣接する部分に、残りの充填物層よりも大きな空隙率を有する充填物層を設けることにある。これにより、充填物支持板部におけるフラッディング現象を抑制し、ひいては重合物の形成を防止することができる。

【0012】

具体的には、本発明の充填塔は、充填物支持板、この支持板上の充填物層（B）、およびこの充填物層（B）上の充填物層（A）を含み、充填物層（B）が充填物層（A）より大きな空隙率を有するものである。

【0013】

充填物層（B）の空隙率を充填物層（A）の空隙率より大きくするには、例え

ば、充填物層（B）を構成する充填物（b）として、充填物層（A）を構成する充填物（a）より大きな称呼寸法を有する充填物を用いればよい。

【0014】

各種充填物の称呼寸法は、例えば、化学工学会編「化学工学便覧」改訂5版、284頁以降の表5・8に記載されている。充填物層の空隙率は、一般に、種類、材質の同じ充填物では、称呼寸法が大きくなるにつれて大きくなる。充填物の種類、材質が異なる場合には、バルクデンシティーから空隙率を下記の式にしたがって計算することができる。このバルクデンシティーとは、充填時における単位体積当りの充填物重量であり、一般的にサイズが大きくなるにつれて小さくなり、充填層の空隙率が大きくなる。

【0015】

空隙率（%）＝ $\left[1 - \left(\text{バルクデンシティー} \left(\text{kg/m}^3\right) / \text{充填物材料密度} \left(\text{kg/m}^3\right)\right)\right] \times 100$

例えば、市販のカスケード・ミニ・リング（商品名、ドッドウェル社発売）の場合は、称呼寸法を、No. 0P、No. 1P、No. 1.5P、No. 2P、No. 2.5P、No. 3Pなど（称呼寸法はこの順に順次大きくなる）と定めているので、充填物（a）として、例えば、No. 2Pを使用する場合には、充填物（b）としては、それより1または2ランク高い、例えば、No. 3Pを使用すればよい。

【0016】

なお、充填物（a）の大きさは、塔径に応じて適宜決定することができる。

【0017】

充填物層（B）の長さは、充填物支持板部でのフラッディング現象を抑制し得るに十分な長さとするのがよい。しかし、一般的には充填物層が大きくなるほどHETP（一理論段相当高さ）が大きくなり、塔高が高くなって不経済となる。例えば、充填物支持板が金網形式の場合には、50～500mm、好ましくは200～300mmとするのがよい。また、山形折板形式の場合には、山の頂上が見えなくなるようにするのがよく、具体的には、山の高さ（H）に対し、 $(1.1 \sim 1.5) \times H$ 、好ましくは $(1.2 \sim 1.4) \times H$ とするのがよい。

【0018】

充填物 (a) および (b) の形状については、特に制限はなく、球、ペレット、ラシヒリング、ボールリング、ベルルサドル、カスケード・ミニ・リング (商品名: ドッドウェル社製)、IMTP (商品名: ノートン社製) などいずれでもよい。充填物 (a) および (b) の形状は同一でも異なってもよい。

【0019】

充填物層 (A) および (B) は、各々、必ずしも同一種類の充填物から形成されている必要はなく、異なる種類の充填物から形成されていてもよい。また、各充填物層は、複数の層から形成されていてもよい。

【0020】

充填物の充填方法については、規則充填とするのが、重合をより効果的に防止できるので好ましい。この点から、充填物としては、カスケードミニリング、IMTPなどが好適に用いられる。

【0021】

本発明においては、充填物支持剤として、山形支持板を用いるのが、重合をより効果的に防止できるなどの理由により好適に用いられる。

【0022】

なかでも、全開口部の合計面積が塔断面積の 110~150%、好ましくは 120~130% であり、かつ各開口部が $25 \sim 2000 \text{ mm}^2$ 、好ましくは $75 \sim 700 \text{ mm}^2$ の面積を有する山形支持板が好適に用いられる。

【0023】

開口部の形状は、円形に限定されるものではなく、上記範囲の面積を有するものであれば、矩形、楕円形などいずれでもよい。開口部面積が小さすぎると液通過が困難となるため液の滞留時間が長くなり重合物が形成され易い。一方、大きすぎると開口部の数が少なくなって偏流を起こし易く、フラッディング現象、ひいては重合物の形成につながっていく。全開口部の合計面積については、それを大きくとろうとすると山の高さ (H) を高くする必要があり、強度的に問題が生じる。

【0024】

上記山形支持板の種類については特に制限はなく、好ましくは上記規定を満たす支持体のなかから適宜選ぶことができる。

【0025】

本発明においては、充填物の一部または全部の表面粗度を J I S B 0 6 0 1 による R m a x が 1 2 . 5 S 以下とするのが、重合物の形成を効果的に防止できるという点から好ましいものである。

【0026】

本発明の充填塔は、易重合性化合物の取り扱うのに好適に用いられる。易重合性化合物の代表例としては、(メタ)アクリル酸およびそのエステル、例えばメチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル、n-プロピルエステル、イソブチルエステル、n-ブチルエステル、2-ヒドロキシエチルエステル、N, N-ジメチルアミノエチルエステルなどを挙げることができる。本発明の方法においては、これら化合物を、単独、または混合物、もしくはこれらを含む液として取り扱う。

【0027】

【発明の効果】

本発明の充填塔は、易重合性化合物を取り扱うに際し、その重合物の形成を効果的に防止することができる。

【0028】

したがって、充填塔による易重合性化合物の取り扱いを長期にわたり安定して行うことができる。

【0029】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

【0030】

実施例 1

図 2 に示すような 2 節の充填塔(蒸留塔)(内径 1 0 0 0 m m)に、充填物支持板として、内径 1 6 m m の丸穴を設けてなり、全開口部の合計面積が塔断面積

に対し 120% の山形支持板を設け、この支持板上に次の充填物（ステンレス鋼製）を充填した。すなわち、支持板上に充填物（b）を充填して充填物層（B）を形成し、この充填物層（B）上に充填物（a）を充填して充填物層（A）を形成した。

【0031】

充填物（a）：

カスケードミニリング（ドッドウェル社製）

称呼寸法：No. 2P

充填物層（A）長さ：3800mm

充填物（b）：

カスケードミニリング（ドッドウェル社製）

称呼寸法：No. 3P

充填物層（B）長さ：200mm

充填物（B）の充填層は山形支持板の山の高さ 150mm を十分超えるものであった。

【0032】

上記留塔に下記のメタクリル酸を含有する液を中段より $2.3 \text{ m}^3/\text{h}$ で供給し、塔頂圧力 8000Pa（60 Torr）、温度 75℃、還流比 1 で精留した。
。液組成

メタクリル酸 50 重量%

メタクリル酸メチル 46 重量%

ハイドロキノン 0.2 重量%

1 年間連続運転を行った。1 年後、塔内を点検したところ、充填物層内および充填物支持板上には重合物は認められなかった。

【0033】

比較例 1

実施例 1 において、充填塔に充填物（a）のみを充填した以外は実施例 1 と同様にして運転を行った。

【0034】

5ヶ月後、塔底圧力の上昇がみられたので、開放点検をしたところ、支持板開口部の約20%が閉塞し、充填物の下層200mm程度まで重合物の付着が認められた。

【0035】

実施例2

実施例1において、充填物支持板として、全開口部の合計面積が塔断面積に対し100%の山形支持板を用いた以外は実施例1と同様に運転を行った。

【0036】

6ヶ月後、塔内を点検したところ、充填物支持板の谷間に一部重合物が認められた。

【0037】

比較例2

実施例2において、充填塔に充填物(a)のみを充填した以外は実施例2と同様にして運転を行った。

【0038】

4ヶ月後、塔底圧力が上昇した。その後、更に20日間運転した後、開放点検をしたところ、支持板開口部の約40%が閉塞し、充填物の下層300mm程度まで重合物の付着が認められた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 従来の充填塔の断面説明図である。

【図2】 本発明の充填塔の断面説明図である。

【図3】 山形支持板の断面説明図である。

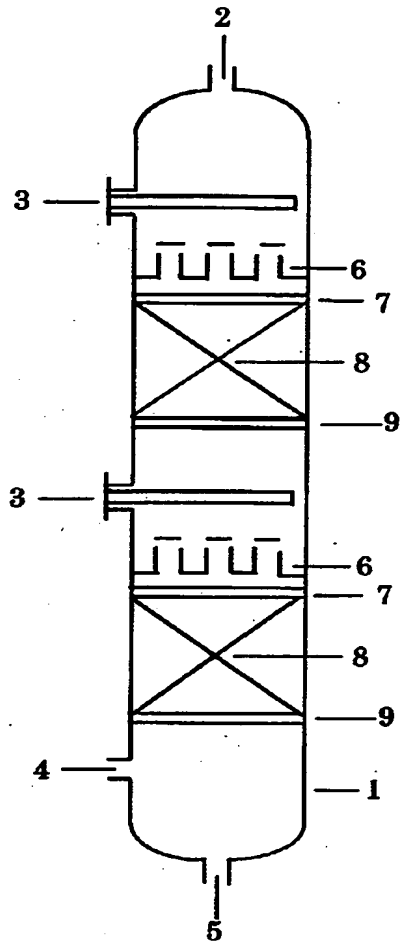
【符号の説明】

- 1 充填塔
- 2 ガス(蒸気)出口
- 3 液入口
- 4 ガス(蒸気)入口
- 5 液出口

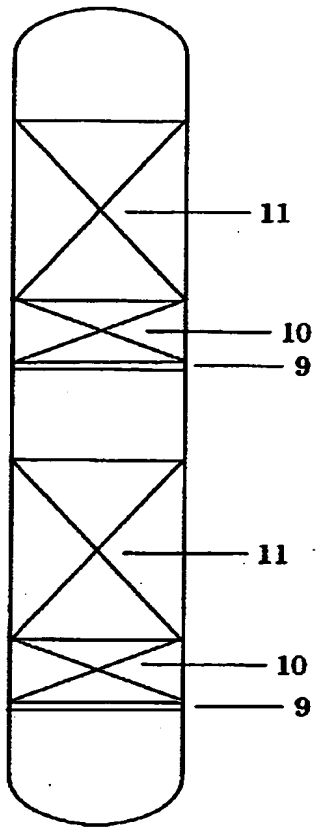
- 6 液分散板
- 7 充填物押え
- 8 充填物層
- 9 充填物支持板
- 1 0 充填物層 (B)
- 1 1 充填物層 (A)

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 (メタ) アクリル酸などの易重合性化合物を取り扱うにあたり、その重合を効果的に防止し得るようにした充填塔、およびこの充填塔を用いた易重合性化合物の取り扱い方法を提供する。

【解決手段】 充填物支持板および該支持板上に充填物を充填してなる充填塔において、該支持板と充填物層 (A) との間に、該充填物層 (A) より大きな空隙率を有する充填物層 (B) を設ける。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 1991年 6月11日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
氏 名 株式会社日本触媒